UEBER DAS

CARBOSTYRIL.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

BEI DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

K. LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT MÜNCHEN

EINGEREICHT VON

ARTHUR BERNHARD WEINBERG.

KIRCHHEIMBOLANDEN.

BUCHDRUCKEREI CARL THIEME.

1882.

UEBER DAS

CARBOSTYRIL.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

BEI DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

K. LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT MÜNCHEN

EINGEREICHT VON

ARTHUR BERNHARD WEINBERG.

KIRCHHEIMBOLANDEN 1882.

BUCHDRUCKEREI CARL THIEME.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554608_0191

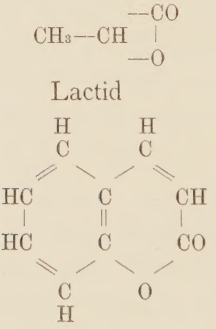
Einleitung.

Als Chiozza im Jahre 1852 die Nitroderivate der Cinnamylreihe untersuchte [1]), erhielt er beim Behandeln von Nitrozimmtsäure mit Schwefelammonium einen beständigen, schön krystallisirenden Körper, der sich nicht mehr in Ammoniak löste. Er stellte für ihn die Formel $C_9 H_7 NO$ auf und nannte ihn „**Carbostyril.**“ Es ist bemerkenswerth, dass dieser Forscher schon die Ansicht aussprach, dass das Carbostyril das Anhydrid einer Säure $C_9 H_9 NO_2$ sei. 1865 nahmen Beilstein und Kühner [2]) die Untersuchung wieder auf, ohne durch Anwendung saurer Reductionsmittel zu einem neuen Resultate zu kommen. Buchanan und Glaser [3]) gelang es 1869 die Kenntniss des Carbostyrils insofern zu erweitern, als sie bei der sauren Reduction der Nitrohydrozimmtsäure ein dem Carbostyril ähnliches Condensationsproduct isolirten, welches sich von jenem nur durch einen Mehrgehalt von zwei Wasserstoffatomen unterschied und desshalb von ihnen „**Hydrocarbostyril**“ genannt wurde. Mit demselben Gegenstande beschäftigte sich Morgan [4]) 1877. Er ermittelte zuerst eine bequeme Darstellungs-

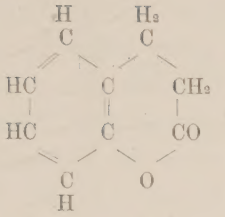
[1]) Journal f. prakt. Ch. 56. S. 339.
[2]) Zeitschr. f. Ch.
[3]) Zeitschr. f. Ch.
[4]) Chem. News. 36. S. 269.

methode des Carbostyrils, welche auf der Reduction des Nitrozimmtsäureäthers durch alkoholisches Schwefelammonium beruhte. Zu einer Enträthselung der Natur jenes Körpers führten seine Arbeiten nicht.

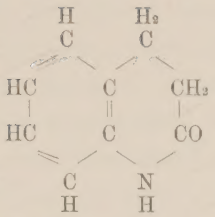
Der Gedanke, das Carbostyril als das innere Anhydrid der Orthoamidozimmtsäure aufzufassen, war nahe gelegt, nachdem es durch Perkin's[1]) Synthese des **Cumarins** unzweifelhaft war, dass das letztere das „lactidartige" innere Anhydrid der Cumarsäure d. h. der Orthooxyzimmtsäure sei.[2]) In der That konnte Bæyer 1879 die vollständige Analogie zwischen Cumarin und Carbostyril einerseits, Hydrocumarin und Hydrocarbostyril andrerseits beweisen.[3]) Wie man durch Erhitzen von Acetylorthocumarsäure über ihren Schmelzpunkt Cumarin erhielt, so wurde durch Ueberschmelzen von Acetylorthonitrozimmtsäure Carbostyril gewonnen. Es standen dann diese Anhydride nach Bæyers damaliger Ansicht in demselben Verhältniss zu einander, wie das Lactid zum Lactimid; (nach neuerer Ausdrucksweise, wie Lactone zu den Lactamen).



[1]) Annalen f. Ch. u. Pharm. 147. S. 229.
[2]) Fittig. Annalen 153. S. 385.
[3]) Berichte XII.

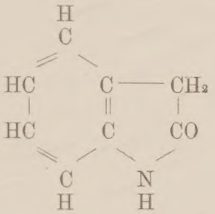


Hydrocumarin



Hydrocarbostyril

Es erschien sonach das Hydrocarbostyril als ein Homologes des Oxindols



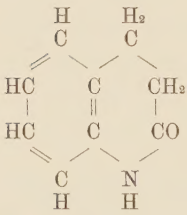
welches Bæyer synthetisch durch Reduction der Orthonitrophenylessigsäure gewinnen konnte und daher als inneres Anhydrid der Orthoamidophenylessigsäure ansah. Die Anwendung der Wallach'schen Reaction von Phosphorpentachlorid auf substituirte Säureamide hatte aus dem Oxindol das Chloroxindolchlorid ergeben, welches sich durch Reductionsmittel in Indol überführen liess [1]). Das Isatin lieferte bei gleicher Behandlungsweise Isatinchlorid und Indigoblau. War das Hydrocarbostyril dem Oxindol homolog, so musste dies Verfahren auch hier Erfolg haben und man durfte ein Homologes des Indols erwarten.

Dieser Versuch, die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Hydrocarbostyril war von der grössten Bedeutung für die Chemie der Alkaloide. Er führte zum

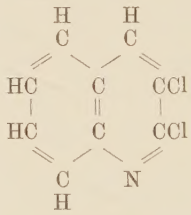
---

[1]) Berichte 1879. S. 456.

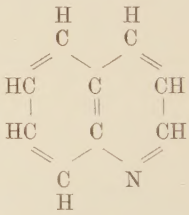
definitiven Beweis der Richtigkeit der Körner'schen Chinolinformel und stellte den schon früher von Bæyer vermutheten Zusammenhang zwischen den Alkaloiden und der Indigogruppe klar. Hydrocarbostyril liefert nämlich mit Fünffachchlorphosphor einen mit Wasserdämpfen flüchtigen schwach basischen Körper von der Zusammensetzung $C_9\ N\ H_5\ Cl_2$. Erhitzt man denselben mit einer gesättigten Lösung von Jodwasserstoffsäure in Eisessig, so wird er in ein Oel verwandelt, welches nichts anderes als **Chinolin** ist. Folgende Formeln dienten zur Erläuterung dieser Synthese.



Hydrocarbostyril



Dichlorchinolin

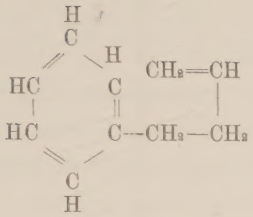


Chinolin

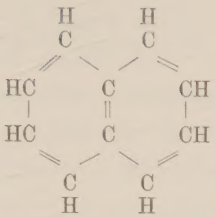
Wenn auch gleichzeitige Versuche von Königs[1]) diese Chinolinformel bestätigten, so war doch erst nach dem Aufbau aus dem Hydrocarbostyril die Frage nach der Constitution des Chinolins endgültig beantwortet. Königs hatte vermuthet, dass analog der von Aronheim[2]) beobachteten Bildungsweise des Naphtalins aus dem Phenylbutylen (resp. dessen Bromid) und der von Bæyer und Caro aufgefundenen Synthese des Indols aus Aethylanilin, Chinolin aus Allylanilin entstehen müsse und diese Hypothese hatte sich als richtig erwiesen.

---

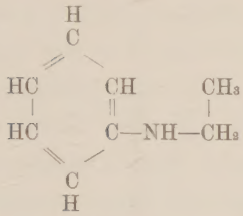
[1]) Berichte XII. 453.
[2]) Berichte 1873. S. 67.



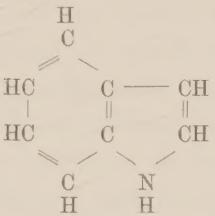
Phenylbutylen gibt



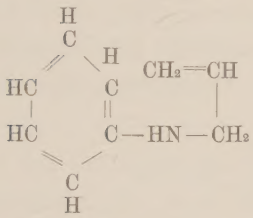
Naphtalin,

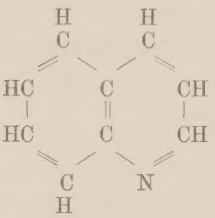


Aethylanilin gibt



Indol,





Allylanilin muss daher Chinolin geben.

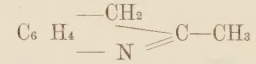
Doch ist ein Constitutionsbeweis nicht zwingend, der sich auf eine Reaction stützt, die bei Rothgluth verläuft, und erst auf Bæyer's Synthese konnte eine sichere Theorie der Alkaloide aufgebaut werden.

Durch diese Beziehungen zum Chinolin und Indol waren die Carbostyrile plötzlich interessante und wichtige Körper geworden und Bæyer und Jackson[1]) untersuchten eingehend die innere Condensation der Orthoamidosäuren. Sie kamen zu dem Resultate, dass eine

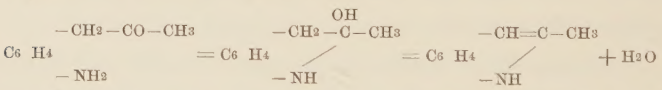
---

[1]) Berichte 1880. S. 185.

Condensation zwischen dem Orthostickstoff und dem zweiten oder dritten Kohlenstoffatom der Seitenkette leicht stattfinde, nicht aber mit entfernteren, und dass in allen Fällen, wo das zweite oder dritte Kohlenstoffatom in Form einer Alkohol, Aldehyd, oder Ketongruppe vorkommt, innere Anhydride gebildet werden, welche entweder der Indol- oder der Chinolingruppe angehören. Jedoch konnten sie keinen Aufschluss darüber geben, in welcher Weise die innere Verkettung vor sich geht; ob dabei der Stickstoff secundär oder tertiär gebunden wird. Die Reaction schien bei den einzelnen Körpern verschieden zu verlaufen. Welche Schwierigkeiten damit verknüpft waren, in jedem Falle die Existenz oder Nichtexistenz der Imidgruppe nachzuweisen, dafür mag als Beispiel das Methylketol dienen. Diesem, durch Condensation des Orthoamidophenylacetons erhaltenen Körper, legte Bæyer in der ersten Publikation folgende Formel bei:



Aber eine sehr umfangreiche und vielseitige Untersuchung jenes interessanten Körpers[1]) lehrte, dass diese Formel falsch sei, und die Bildung des Methylketols in folgenden Phasen verlaufen müsse:

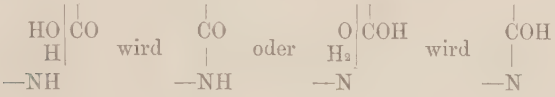


Die hieraus evidente Unmöglichkeit den Vorgang der inneren Condensation in den einzelnen Fällen a priori zu erkennen, hat die Frage ins Leben gerufen, mit deren Beantwortung sich die vorliegende Arbeit zunächst befasst:

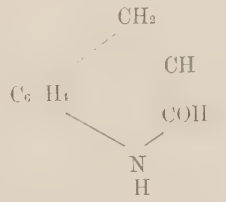
[1]) Berichte 1881. S. 879.

Wie geht die Anhydridbildung der o. Amidozimmtsäure und der o. Amido-Hydrozimmtsäure vor sich?

Diese Frage ist von um so höherem Interesse, als ihre Lösung zugleich im Stande war, über die Constitution und die Natur des Chinolins neue Aufschlüsse zu geben. Die Wasserabspaltung zwischen einer Carboxyl- und einer Amidogruppe kann in zweierlei Weise stattfinden:

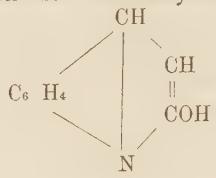


Beim ersten Vorgang entstehen nach einer von Bæyer eingeführten Ausdrucksweise **Lactame**, beim zweiten **Lactime**. Die Aufgabe war jetzt zu beantworten: Ist das Carbostyril ein Lactam oder ein Lactim, enthält es einen Keton- oder einen Hydroxylsauerstoff? — Es gelang definitiv zu beweisen, dass das **Carbostyril ein Phenol des Chinolins** ist. (Abschn. I.) Da man durch Wasserstoffaddition zum Aether desselben zu einem Aether des **Hydrocarbostyrils** gelangte, war auch für dieses die **Hydroxylgruppe** erwiesen; andererseits liess sich aber zeigen, dass eine **Imidgruppe** vorhanden sein muss. (Abschn. II.) Es kam mithin dem Hydrocarbostyril die Formel zu:

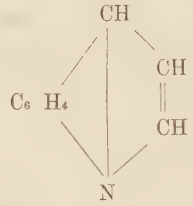


und es erscheint seine Bildungsweise genau analog der-

jenigen des Methylketols. Rückwärts liess sich hieraus auf die Constitution des Carbostyrils schliessen, dass es



sei und es ergibt sich somit als wahrscheinliche Formel für das **Chinolin:**



[1])

Wenn auch eine consequente Behandlung des Gegenstandes unabweisbar zu dieser Structur führt (Abschn. III), erschien es doch gerathener, den nachfolgenden Betrachtungen zunächst die Körner'sche Formel zu Grunde zu legen, da der Zusammenhang des Ganzen am deutlichsten hervortritt, wenn dieselbe als Ausgangspunkt gewählt wird.

[1]) Ich unterlasse es absichtlich, den Benzolring auszuschreiben, da nach der gebräuchlichen Schreibweise zwei isomere Chinoline denkbar sind

jedoch die Annahme eines der **Claus**'schen Naphtalinformel entsprechenden

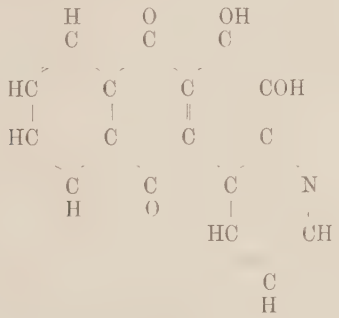
Schemas

etwas voreilig erscheinen dürfte.

Nachdem nun das Carbostyril als ein im Pyridinkern hydroxylirtes Chinolin erkannt war, war im Studium seiner Substitutionsproducte ein neuer Weg aufgefunden, um zu Chinolinderivaten bekannter Constitution zu gelangen. Zur Darstellung solcher Substitutionsproducte des Chinolins, bei welchen die Stellung der eingeführten Gruppen a priori sicher war, standen bisher zwei Methoden zur Verfügung.

1. Condensation substituirter Amidozimmtsäuren; zuerst von Bæyer und Jackson benutzt.[1])

2. Skraup's Synthese.[2]) Kurze Zeit nachdem die Entstehung des Chinolins aus Hydrocarbostyril bekannt geworden war, veröffentlichte Skraup eine Chinolinsynthese, welche diesen bis dahin so kostspieligen Körper in grossem Masstabe darzustellen erlaubte. Durch Gräbe's Ansicht über das Alizarinblau[3]), welches er als ein Pyridinalizarin auffasste



wurde Skraup (und gleichzeitig Königs) veranlasst, die Reaction, welcher dieser Körper seine Entstehung verdankte, zur Synthese des Chinolins zu verwenden. Da Alizarinblau durch Einwirkung von Schwefelsäure und

[1]) Berichte XIII. 117.
[2]) Wiener acad. Ber. LXXXI. II. 593.
[3]) Annalen 201. S. 333.

Glycerin auf Nitroalizarin entsteht, so musste aus Nitrobenzol analog Chinolin gebildet werden. Wendet man ein Gemenge von Nitrobenzol und Anilin an, so verläuft die Bildung in der That glatt. Græbe's Ansicht fand hierdurch glänzende Bestätigung und die allgemeine Anwendbarkeit jener wichtigen Reaction war damit erwiesen. Behandelt man statt des Anilins, substituirte Aniline mit Glycerin und Schwefelsäure bei Gegenwart eines aromatischen Nitrokörpers, so erhält man substituirte Chinoline deren Constitution von vornherein bekannt ist [1]). Skraup [2]) und La Coste [3]) haben in neuester Zeit derartige Synthesen veröffentlicht.

Vom Carbostyril ausgehend kann man nun zu Chinolinderivaten gelangen, bei welchen Wasserstoffe des Pyridinkerns durch andere Gruppen ersetzt sind. In welcher Weise es gelungen ist, die Constitution derselben zu ermitteln, ist im V. Abschnitt ausgeführt.

---

[1]) Wenigstens bei Anwendung von ortho- oder para-Körpern Aus dem Metachloramidobenzol kann sowohl

entstehen.

[2]) Berichte XV. 893.

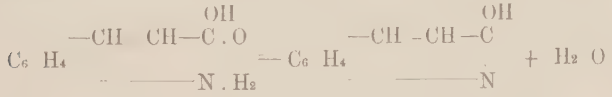
[3]) Berichte XV. 557.

I.

Nachweis der Hydroxylgruppe im Carbostyril.

Das Carbostyril ist das innere Anhydrid der Orthoamidozimmtsäure. Es ist die Aufgabe, zu entscheiden, in welcher Weise die Wasserabspaltung vor sich geht. Zwei Fälle sind von vornherein gleich wahrscheinlich. Entweder tritt das Hydroxyl der Carboxylgruppe mit einem Wasserstoff der Amidogruppe aus:

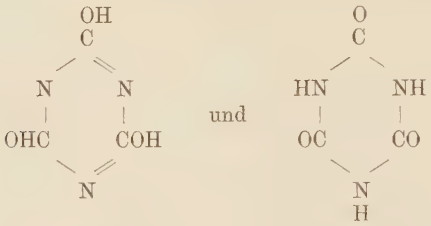
oder beide Amidowasserstoffe werden zur Wasserbildung benutzt:



1.

Ein Anhaltspunkt dafür, welche Formel vorzuziehen sei, konnte durch den Vergleich mit ähnlichen inneren Anhydriden gewonnen werden. Es ist eine grosse Zahl organischer Körper bekannt, welche als anhydrische Condensationsproducte von Amidosäuren aufgefasst werden können; dies kann überall geschehen, wo die Gruppe —CO—NH oder —COH=N— in ringförmiger Anordnung vorhanden ist. Ein verschiedenes Verhalten der beiden Gruppen könnte am besten bei Körpern studiert werden, wovon zwei Isomere dargestellt sind, bei welchen

einerseits die Hydroxylgruppe, andererseits die Imidgruppe nachgewiesen ist. Ein solch werthvolles Analogon steht aber leider nicht zu Gebote. Zwar haben wir die Körper

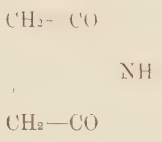


Cyanursäure Isocyanursäure

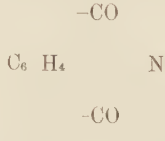
doch steht nicht völlig fest, ob sie so oder umgekehrt constituirt sind. Für die Richtigkeit der angeführten Formeln spricht der Umstand, dass die Cyanursäure gegen Alkalien beständig ist, während die Isocyanursäureäther mit Alkalien in Kohlensäure und Monamine zerfallen.

Ueberall aber, wo wir die Gruppe —CO—NH— anzunehmen berechtigt sind, begegnen wir der Unbeständigkeit gegen Alkalien.

Im Succinimid



(und ebenso im ähnlich gebauten Phtalimid)



lässt sich zwar der Imidwasserstoff durch einige Metalle wie Ag und Pb ersetzen, aber schon durch Barytwasser wird die Kette gesprengt und man erhält Succinaminsäure

$$CH_2—CO—NH_2$$

$$CH_2—COOH$$

In der Harnsäuregruppe haben wir vielfach Gelegenheit saure Imidringe zu beobachten, ja sogar solche, welche durch innere Condensation zwischen einer Carboxyl und einer Amidogruppe entstehen. Unter dem Einflusse der Alkalien bilden sich regelmässig aus diesen Körpern diejenigen Amidosäuren, als deren Anhydride die betreffenden Verbindungen aufzufassen sind. — Beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid geht die Oxalursäure

$$NH_2—CO—NH—CO—COOH$$

in Parabansäure über

$$\begin{array}{ccc} & NH—CO & \\ CO & & | \\ & NH—CO & \end{array}$$

bei Gegenwart von Alkalien nimmt diese Wasser auf und gibt Oxalursäure zurück. — Das durch Oxydation der Harnsäure erhaltene Alloxan.

$$\begin{array}{ccc} & NH—CO & \\ CO & & CO \\ & NH—CO & \end{array}$$

liefert unter dem Einfluss von Basen in der Kälte die Alloxansäure

$$NH_2—CO—CNH—CO—CO—COOH$$

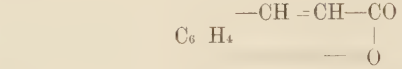
Ebenso geht das Hydantoin

$$\begin{array}{ccc} & NH—CH_2 & \\ CO & & \\ & NH—CO & \end{array}$$

durch Alkalien in die ihm zu Grunde liegende Amidosäure, die Hydantoinsäure über

$$NH_2—CO—NH—CH_2—COOH$$

Auch das Verhalten des Cumarins

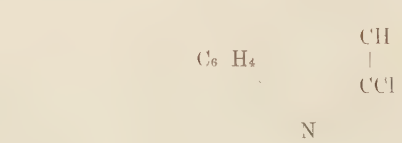


welches ja zum Carbostyril in so naher Beziehung steht, sei hier angeführt. Kochen mit Kalilauge verwandelt es in Cumarsäure. Beim Hydrocumarin genügt Kochen mit Wasser um Hydrocumarsäure zurück zu erhalten Die leichte Spaltung scheint eine Function der CO Gruppe zu sein.

Das Carbostyril ist nun ungemein beständig Alkalien gegenüber. Weder langandauerndes Erhitzen mit concentrirtem alkoholischen Kali auf 180 bis 200° noch Eintragen in schmelzendes Kalihydrat verändern es im Geringsten. Diese Versuche sprechen gegen die Annahme der Gruppe —CO—NH— im Carbostyril. Ein definitiver Beweis für die Gegenwart einer Hydroxylgruppe war durch diese Vorprüfung natürlich nicht erbracht und musste auf anderem Wege angestrebt werden.

2.

Lässt man Phosphorpentachlorid auf Carbostyril einwirken, so erhält man in quantitativer Ausbeute einen chlorhaltigen flüchtigen Körper, der nach Versuchen von Friedländer und Ostermaier[1]) mit Jodwasserstoff und Eisessig erhitzt in Chinolin verwandelt wird. Es ist Monochlorchinolin

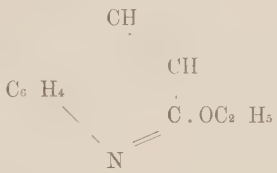


[1]) Berichte XV. 333.

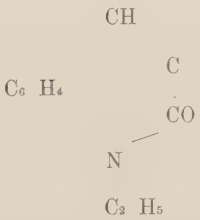
Die Bildung desselben kann aus beiden möglichen Formeln erklärt werden. Im Falle der Existenz der Gruppe —CO—NH— muss man nur die vorherige Bildung des Amidchlorides —NH—CCl_2 annehmen, welches dann in der, dieser Körperklasse eigenthümlichen Weise, Salzsäure abspaltet und in das Imidchlorid —CCl=N— übergeht.

3.

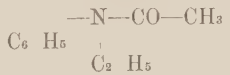
War das Carbostyril ein Phenol des Chinolins, so musste beim Behandeln eines Carbostyrilsalzes mit Jodäthyl eine Aethylverbindung von den Eigenschaften der Phenoläther entstehen,



während im anderen Falle ein Alkylamin resultiren musste



Das Verhalten der äthylirten Substanz gegen Säuren war für die Wahl unter diesen beiden Formeln ausschlaggebend. Das Anisol $C_6H_5OCH_3$ zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 130° in Phenol und Chlormethyl; aus dem Aethylacetanilid

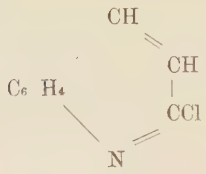


hingegen lässt sich nicht durch Säuren die Aethylgruppe entfernen.

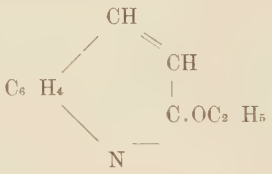
Aethylcarbostyril liefert mit verdünnter wässriger Salzsäure bei 120° quantitativ Carbostyril. Dies Ergebniss zwingt zur Annahme der Phenolnatur des letzteren.

4.

Zu einem unanfechtbaren Constitutionsbeweis führte die Ausarbeitung folgenden Gedankengangs. Erwärmt man das oben erwähnte Monochlorchinolin mit alkoholischem Kali einige Minuten auf dem Wasserbad, so wird das Chlor gegen Aethoxyl ausgetauscht und man erhält einen Körper von der Zusammensetzung des Aethylcarbostyrils, der nur folgendermassen gebaut sein kann.



Monochlorchinolin



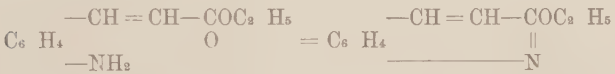
Aethoxylchinolin

Es handelt sich darum, ob der so erhaltene Körper mit denjenigen identisch ist, der durch die Umsetzung der Carbostyrilsalze mit Jodäthyl gewonnen wird. In der That liefert Carbostyrilsilber bei gelindem Erwärmen mit Jodäthyl die berechnete Menge eines Aethylcarbostyrils und dieses ist, wie aus physikalischen und chemischen Eigenschaften hervorgeht, identisch mit dem aus Monochlorchinolin dargestellten Aether.

Wenn aber Aethylcarbostyril gleich Aethoxylchinolin ist, so muss auch Carbostyril gleich Hydroxylchinolin sein.

5.

Um aber evident zu beweisen, dass es der doppelt gebundene Sauerstoff der Carboxylgruppe sei, welcher bei der Anhydridbildung austritt, wurde der o. Amidozimmtsäureäther Condensationsversuchen unterworfen. Derselbe liess sich leicht durch Reduction des Nitroäthers erhalten. Erwärmt man seine alkoholische Lösung mit Chlorzink längere Zeit auf dem Wasserbade, so lässt sich aus der Reactionsmasse mit Wasserdämpfen eine grosse Menge eines Oel übertreiben, welches nichts anderes als Aethylcarbostyril war



Bei dieser Reihe von Beweisen kann kein Zweifel mehr bestehen, dass das Carbostyril in der That eine Hydroxylgruppe enthält.

II.

Nachweis der Hydroxyl- und Imidgruppe im Hydrocarbostyril.

Wenn auch das Hydrocarbostyril, das innere Anhydrid der o. Amidohydrozimmtsäure ein dem Carbostyril ganz analoger Körper ist, so darf man doch nicht einige Punkte ausser Acht lassen, in welchem es von diesem wesentlich abweicht. Die Orthoamidohydrozimmtsäure ist überhaupt nicht bekannt, sondern unter den Bedingungen, die ihre Bildung erwarten lassen, condensirt sie sich spontan. Die Orthoamidozimmtsäure hingegen muss durch ziemlich energische Mittel gezwungen werden, Wasser abzuspalten. Noch bemerkenswerther aber ist der Mangel jeder sauren Eigenschaft beim Hydrocarbostyril. Es ist bis jetzt nicht gelungen, ein Salz desselben zu erhalten.

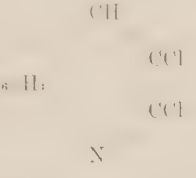
Zunächst wurde versucht den Constitutionsbeweis in gleicher Weise wie beim Carbostyril zu führen.

1.

Da das Verhalten gegen Alkalien wie bereits ausgeführt wurde einen gewissen Anhaltspunkt zu bieten im Stande ist, wurden unter verschiedenen Bedingungen derartige Versuche unternommen. Es gelingt aber selbst geschmolzenem trocknem Kali nicht, das Hydrocarbostyril im Mindesten zu verändern. Diese grosse Beständigkeit machte das Vorhandensein der Gruppe —CO—NH— unwahrscheinlich.

2.

Phosphorpentachlorid liefert kein Monochlordihydrochinolin sondern wie Bæyer[1]) zuerst fand ein Dichlorchinolin von der Formel



Aus dieser Reaktion lässt sich irgend ein sicherer Schluss auf die Constitution des Hydrocarbostyrils nicht ziehen.

3.

Da durch Vermittlung einer Chlorverbindung zu einem Hydrocarbostyriläther mithin nicht zu gelangen war, ein Silbersalz, welches hätte mit Jodäthyl umgesetzt werden können aber nicht existirte, so blieb nur der eine Weg übrig, jenen Aether durch Wasserstoffanlagerung an Carbostyriläther darzustellen und dieser führte zum Ziele.

Während Carbostyril von keinem Reductionsmittel angegriffen wird, ist der Aethyläther desselben leicht zu hydriren. Natriumamalgam in verdünnter alkoholischer Lösung wirkt besonders rasch ein. Kurzes Kochen damit genügt, um den Carbostyriläther in ein mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges Oel von ähnlichem aber deutlich unterscheidbaren stechenden Geruch zu verwandeln. Dieses ist nichts anderes als Hydrocarbostyriläther. In verdünnter Schwefelsäure gelöst (oder auch nach längerem Kochen mit Wasser), erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei feiner weisser Nadeln. Der Schmelzpunkt (163°)

[1]) Berichte XII. 1320.

und alle sonstigen Eigenschaften derselben lassen keinen Zweifel darüber, dass sie Hydrocarbostyril sind. Die leichte Verseifbarkeit dieses Aethers beweist wiederum die Existenz der Aethoxylgruppe und es ist damit gezeigt, dass das Hydrocarbostyril ein Hydroxylkörper ist.

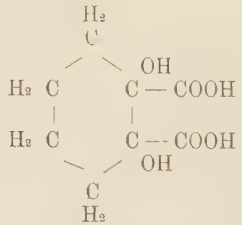
Die Erklärung des Umstandes, dass trotzdem die Fähigkeit zur Salzbildung nicht vorhanden ist, stösst auf keine Schwierigkeiten. In den hydrirten Phenolen hat die Hydroxylgruppe die Funktion wie in den fetten Alkoholen. Als Beispiel kann die Chinasäure gelten

$$C_6\,H\,.\,H_6\,.\,\begin{matrix}(OH)_4\\ COOH\end{matrix}$$

welche nie anders als einbasisch auftritt, während die Gallussäure

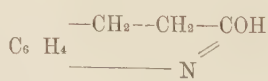
$$C_6\,H_2\,.\,\begin{matrix}(OH)_3\\ COOH\end{matrix}$$

mit vier Metallæquivalenten Salze zu bilden vermag. Auch die von Bæyer[1]) aus der Tetrahydrophtalsäure erhaltene Tartrophtalsäure



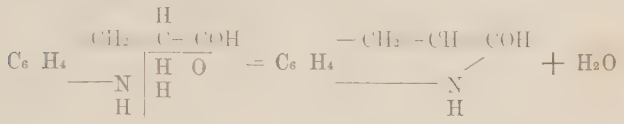
ist zwei- und nicht vierbasig.

Man könnte hiernach versucht sein dem Hydrocarbostyril die Formel



[1]) Berichte IV. 277.

zuzuschreiben. Bedenkt man aber die leichte Anhydridbildung der o. Amidohydrozimmtsäure im Gegensatz zu der nicht hydrirten Säure, so wird man unwillkürlich zu der Ansicht geführt, dass der Hydrowasserstoff bei der Condensation eine Rolle spielen müsse. Dann aber war nur die eine Möglichkeit vorhanden, dass im Hydrocarbostyril die Bindung so zu Stande kommt



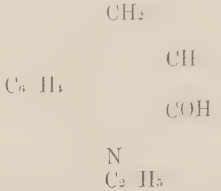
Ist diese Formel richtig, dann muss das Hydrocarbostyril eine Imidgruppe besitzen. Dies wurde durch folgende Versuche bewahrheitet.

1.

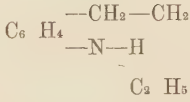
Wird Hydrocarbostyril in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Jodäthyl und Kali längere Zeit im Rohr auf 100° erhitzt, so geht vom Röhreninhalt im Dampfstrom destillirt ein in Wasser ziemlich leicht lösliches Oel über, welches einen auffallend angenehmen Geruch besitzt. Es besitzt die Zusammensetzung eines Aethylhydrocarbostyrils jedoch ist bei ihm die Aethylgruppe gegen Säuren durchaus beständig, sie muss mithin an den Stickstoff gebunden sein.

2.

Kam dem eben beschriebenen Aether wirklich die Constitution



zu, so konnte derselbe als Anhydrid der Aethylamidohydrozimmtsäure



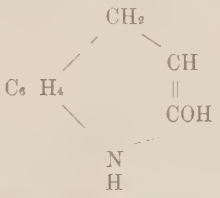
aufgefasst werden und musste sich aus derselben synthetisch erhalten lassen. Die Säure wurde durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Aethylamidozimmtsäure dargestellt. Neutralisirt man ihre alkalische Lösung, so geht die Säure, wie vorauszusehen war, momentan in ihr Anhydrid über. Dieses ist in der That identisch mit dem unmittelbar aus Hydrocarbostyril gewonnenen Aether.

Das Hydrocarbostyril muss also eine Imidgruppe enthalten.

III.

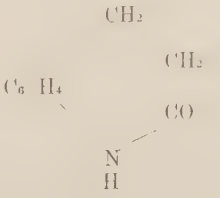
Constitution der Carbostyrile.

Da das Hydrocarbostyril eine Hydroxyl- und eine Imidgruppe enthält, ist für daselbe nur die Structur



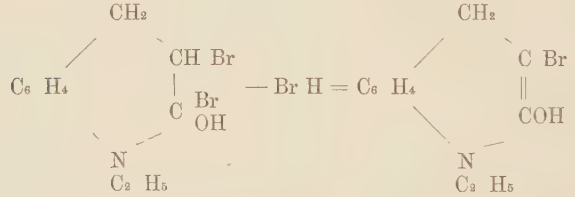
denkbar; vorausgesetzt, dass bei den verschiedenen Reactionen keine molecularen Umlagerungen eintreten, eine Annahme, zu welcher irgend ein Grund bis jetzt nicht vorliegt. Man könnte behaupten, dass das alkalienbeständige Hydrocarbostyril die Bindung —N=COH— enthalte, der daraus gewonnene Aether aber —N—CO—
C_2H_5
sei. Jedoch auch dieser Aether ist gegen Alkalien absolut beständig er bleibt unzersetzt in der Kalischmelze.

Die neue Formel unterscheidet sich von der früher angewandten

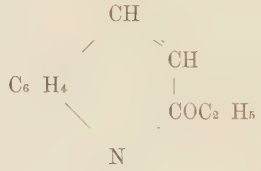


wesentlich durch das Vorhandensein einer doppelten

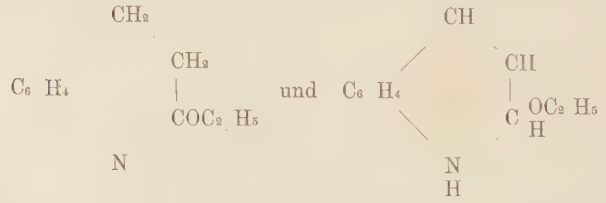
Bindung. Um dieselbe nachzuweisen, wurde der Aether Bromdämpfen ausgesetzt. Er wird in Berührung mit denselben in feste gelbe Krystalle verwandelt, welche ein Dibromid darstellen. Die gleichen Krystalle bekömmt man auch, wenn man die kalt gehaltene Lösung des Aethers in Eisessig mit zwei Aequivalenten Brom in demselben Lösungsmittel versetzt. Das Dibromid gibt leicht BrH ab und verwandelt sich in eine Monobromid, welches durch alkoholisches Kali nicht mehr angegriffen wird. Sein Verhalten stimmt vollständig mit einem Additionsproduct von zwei Atomen Brom



Nimmt man für den Carbostyriläther die Formel

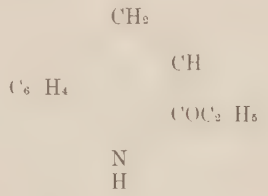


an, so können durch Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen, zwei verschiedene Substanzen entstehen

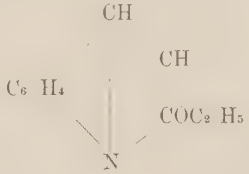


In der That lassen sich auch mittelst Natriumamalgam in alkoholischer Lösung zwei leicht verseifbare, gänzlich verschiedene Aether darstellen, von welchen

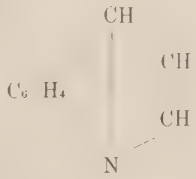
der eine, wie schon erwähnt, mit Säuren schon in der Kälte Hydrocarbostyril liefert. Da dieser Hydroäther also eine Imidgruppe enthalten muss, so kann für ihn nur die zweite Formel gelten. Diese aber stimmt durchaus nicht mit der Thatsache, dass Hydrocarbostyril das Anhydrid der Amido-Hydrozimmtsäure ist. Es bleibt für den Hydroäther nur die Formel



übrig und es muss daher die für den Carbostyriläther aufgestellte Formel falsch sein. Letzterer kann augenscheinlich nur die folgende Structur besitzen:

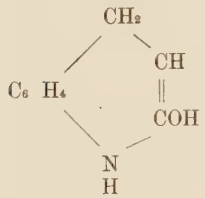


und die gleiche Bindung muss auch für das Carbostyril selbst angenommen werden. Zieht man die Leichtigkeit in Betracht, mit welcher der Carbostyriläther aus Monochlorchinolin entsteht, so muss man zugeben, dass der Chinolinformel

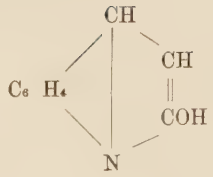


ein hoher Grad von Wahrscheinlichkeit zukömmt.

Das gewonnene Resultat



Hydrocarbostyril

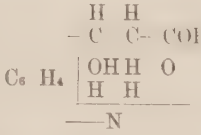


Carbostyril

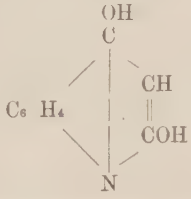
gestattet uns einen allgemeinen Gesichtspunkt für die Anhydridbildung der Orthoamidokörper aufzustellen. — Der doppelt gebundene Sauerstoff wird stets zur Anhydridbildung verwandt, jedoch scheint er nicht im Stande mit beiden Wasserstoffen der Amidogruppe auszutreten, sondern eine Anhydridbildung findet nur statt, wenn demselben an anderer Stelle das zweite Wasserstoffatom geboten wird. — Zu diesem Schluss zwingt nun ausserdem das verschiedene Verhalten der o. Amidohydrozimmtsäure, der o. Amidozimmtsäure und der o. Amidophenylpropiolsäure. (Die Anhydridbildung der letzteren ist von Bæyer und Blœm studirt worden). Der Vorgang bei der spontanen Condensation der Hydrozimmtsäure stellt sich so dar:

Die o. Amidozimmtsäure ist sehr beständig. Die Umstände, unter denen sie sich condensirt sind stets derart, dass zunächst eine Anlagerung an die doppelte Bindung angenommen werden muss. So z. B. die Condensation durch tagelanges Kochen ihres schwefelsauren Salzes in verdünnter wässriger Lösung. Es scheint dabei

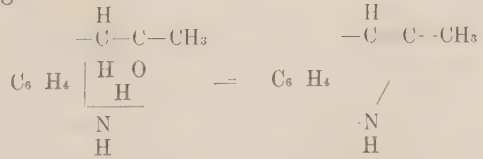
Wasser in der Weise angelagert zu werden, dass zuerst die Säure



entsteht, welche in der angedeuteten Weise Wasser verliert. Diese Anschauung wird durch das Verhalten der o. Amidopropiolsäure bestätigt. Ist die oben aufgestellte Regel richtig, so kann eine Anhydridbildung derselben nicht ohne Anlagerung stattfinden. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure addirt sich nun in der That, wie Bæyer und Blœm fanden, Wasser und es entsteht ein Oxycarbostyril von der Formel

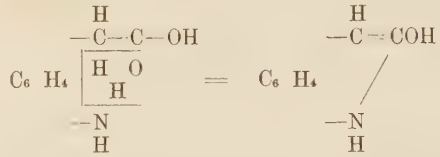


welches schon vorher auf einem anderen Wege von mir erhalten worden war, der diese Constitution bestätigte. Die Verschiedenartigkeit der Condensationsvorgänge findet in der gegebenen Regel eine einfache Erklärung. Dass auch die anderen im vorliegenden Gebiete gemachten Beobachtungen mit derselben in vollkommener Uebereinstimmung sind, mag an einigen Beispielen gezeigt werden. Die Condensation des o. Amidophenylacetons muss so erfolgen:



Methylketol

Dies ist bekanntlich auch der Fall. Für das Oxindol ergibt sich die Formel



Es ist mit Hydrocarbostyril homolog und besitzt wie dieses eine Imidgruppe. Die letztere ist neuerdings von Bæyer und Oeconomides nachgewiesen worden; sie fanden, dass aus dem Oxindol mit Kali und Jodäthyl ein Aether entsteht, der selbst bei den höchsten Temperaturen nicht von concentrirter Salzsäure angegriffen wird. — Es ist ferner klar, dass die o. Amidobenzoesäure nicht im Stande ist, ein inneres Anhydrid zu bilden.

So stellt denn die oben gegebene Regel einen Ausdruck für eine Reihe von Thatsachen dar, welche bisher räthselhaft und widersprechend erschienen.

IV.

Experimentelle Belege.

Carbostyril.

Das Carbostyril wurde durch Erhitzen von reinem Orthonitrozimmtsäureäther mit dem drei- bis vierfachen Gewicht alkoholischen Schwefelammoniums in Röhren auf 110° dargestellt. Es ist von wesentlichem Vortheil ganz frisch bereitetes Schwefelammonium anzuwenden. Der Röhreninhalt bleibt nach dem Abdampfen des Alkohols als feste, hellbraune Masse zurück, welche mit Wasser ausgekocht wurde, aus dem beim Erkalten Carbostyril und Oxycarbostyril voluminös auskrystallisiren. Nach zweimaligem Auflösen in Natronlauge (wobei wegen der Schwerlöslichkeit des Natronsalzes in Alkalien ein Ueberschuss zu vermeiden) und Ausfällen mit Kohlensäure wird ein völlig reines Product vom Schmelzpunkt 198° erhalten.

1 gr. desselben wurden mit 10 gr. gepulvertem Kali und 20 cbcm. Alkohol in einem starkwandigen Glasrohr 6 Stunden auf 180—200° erhitzt. Es fand sich eine halbfeste Masse im Rohr vor, die mit Wasser verdünnt nach dem Einleiten von Kohlensäure genau die angewandte Menge von Carbostyril in grosser Reinheit zurücklieferte. Im schmelzenden Kali löst sich bei einer Temperatur von 170—180° Carbostyril klar auf und es wird ein deutlicher Indolgeruch bemerkbar, doch wurde

auch aus dieser Schmelze völlig reines Carbostyril nahezu ohne Verlust zurückgewonnen.

Monochlorchinolin.

Wird Carbostyril mit dem anderthalbfachen der theoretischen Menge Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid im Oelbade bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung auf 140° erhitzt, so liefert das Reactionsproduct beim Destilliren der neutralisirten Lösung mit Wasserdämpfen fast die berechnete Menge Monochlorchinolin (aus 20 gr. wurde eine Ausbeute von 21,5 gr. erzielt, während die Theorie 22,4 verlangt). Es stellt ein langsam erstarrendes Oel dar (in Berührung mit einem Chlorchinolin-Krystall wird es augenblicklich fest), das aus Alkohol umkrystallisirt den Schmelzpunkt 37—38° zeigt. Es siedet unzersetzt bei 266°. Durch Erhitzen im Rohr mit Salzsäure auf 160° wurde es vollständig in Carbostyril zurückverwandelt.

Carbostyriläthyläther.

Von alkoholischem Kali wird das Monochlorchinolin mit Leichtigkeit angegriffen. Nach kurzem Digeriren mit demselben findet sich ein mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges Oel vor, das nicht mehr den chinolinähnlichen Geruch des Ausgangsmaterials, sondern einen angenehmen an die Naphtoläther erinnernden Geruch besitzt. Der Siedepunkt desselben liegt scharf bei 256°. Es ist basisch und liefert ein schön krystallisirendes Platindoppelsalz, dessen Analyse die Formel $(C_9H_6N.OC_2H_5.HCl)_2 PtCl_4$ bestätigt.

	Berechnet	Gefunden
Pt	25,7%	25,7%

Wird dieser Aether mit verdünnter wässriger Salzsäure auf 120° erhitzt, so wird die Aethylgruppe heraus-

genommen und man erhält Carbostyril. Uebrigens genügt Erhitzen mit Wasser allein auf eine höhere Temperatur um diese Abspaltung zu bewerkstelligen.

Carbostyrilsilber.

Versetzt man eine neutrale warme Lösung von Carbostyrilammoniak mit Silbernitratlösung, so krystallisirt beim Erkalten ein sehr beständiges Silbersalz in feinen Nadeln aus. Dasselbe lässt sich bei 110° ohne Zersetzung trocknen und wird durch Licht nicht verändert. Die Analyse gab das Resultat:

Berechnet für C_9NH_6. OAg.		Gefunden
Ag	42,86%	43,01%

Das trockne Salz wurde mit Jodäthyl eingeschlossen und kurze Zeit im Wasserbad auf 50 bis 60° erwärmt. Es ist dann eine quantitative Umsetzung eingetreten und ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel vom angenehmen Geruch des beschriebenen Carbostyriläthers gebildet. Mit letzterem ist es identisch. Es siedet bei 255—256°, ist basisch, liefert die schönen Krystalle des Platindoppelsalzes und gibt schliesslich mit Salzsäure erhitzt Carbostyril.

Orthoamidozimmtsäureäthyläther.

Durch Zinn und Salzsäure wird die alkoholische Lösung des Orthonitrozimmtsäureäthers rasch reduzirt. Man unterbricht die Reaction sobald beim Verdünnen mit Wasser eine Probe sich nicht mehr trübt, da bei fortgesetzter Reduction theilweise Hydrocarbostyril entsteht. Nach dem Entfernen des Zinns durch Schwefelwasserstoff fällt essigsaures Natron ein schwefelgelbes Oel, das bald zu nadelförmigen Krystallen erstarrt. Diese zeigen nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 77—78°. Der Körper ist nach der Analyse Orthoamidozimmtsäureäthyläther.

Berechnet für $C_9H_6O_2$. $C_2H_5.NH_2$,		Gefunden
C	69,11%	69,00%
H	6,81%	6,99%

Es ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich mit gelber Farbe und intensiv grüner Fluorrescenz. Mit Mineralsäuren bildet es leicht lösliche farblose Salze. Die Salzsäureverbindung ist in überschüssiger Salzsäure schwer löslich und krystallisirt in weissen Nadeln. Ihre neutrale farblose Lösung färbt sich beim Erwärmen durch partielle Dissociation gelb und wird beim Erkalten wieder farblos. Der freie Aether ist sehr beständig. Er destillirt unzersetzt und wird von den meisten wasserentziehenden Mitteln nicht angegriffen. Essigsäureanhydrid verwandelt ihn in eine Acetylverbindung, welche aus Alkohol in weissen Nadeln von Schup 137° krystallisirt, und beim Erhitzen unzersetzt destillirt. Erwärmen mit Salzsäure im Rohr auf 120° führt den Aether glatt in Carbostyril über. Durch Alkalien wird er schon bei gelindem Erwärmen verseift und eignet sich daher zur Darstellung der Orthoamidozimmtsäure.

Bei Wasserbadtemperatur wirkt alkoholisches Chlorzink condensirend auf den Aether. Man wendet mit Vortheil 1 Thl. Amidoäther, 10 Thl. Chlorzink, 50 Thl. absoluten Alkohol an und erwärmt einige Stunden im offenen Gefäss ohne den verdampfenden Alkohol zu ersetzen. Mit Wasserdämpfen geht ein Oel vom Geruch des Carbostyriläthers über. Um es sicher als solchen zu characterisiren wurde er mit Salzsäure im Rohr verseift; dabei entstand Chloräthyl und Carbostyril (Schmp. 198°). Auch das Platindoppelsalz wurde dargestellt und analysirt.

Berechnet für $(C_{11}H_{11}NO\ HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	25,7%	25,7%

2.

Hydrocarbostyril.

Die Darstellungsmethode des Hydrocarbostyrils aus Hydrozimmtsäure[1]) ist umständlich und liefert schlechte Ausbeute. Folgende Methode verdient unbedingt den Vorzug. Reiner Orthonitrozimmtsäureäther wird in der zehnfachen Menge Alkohol gelöst und so lange zu der stark gekühlten Lösung abwechselnd Salzsäure und Zinkstaub in kleinen Portionen zugefügt, bis eine deutliche Wasserstoffentwicklung bemerkbar wird. Man setzt alsdann eine grössere Menge Salzsäure und Zinkstaub zu und lässt die Entwicklung einige Stunden fortdauern. Nach dem Filtriren erhält man dann eine farblose Lösung, aus der nach dem Verdünnen mit Wasser und dem Verdampfen des Alkohols das Hydrocarbostyril nach einiger Zeit völlig rein in kurzen dicken Nadeln auskrystallisirt. Es zeigte constant den Schmelzpunkt 163°.

1 gr. Hydrocarbostyril wurde in der gleichen Weise mit alkoholischem Kali wie das Carbostyril behandelt es trat nicht die mindeste Zersetzung ein. In geschmolzenes Kali eingerührt veränderte es sich ebensowenig. Beim Erkalten der Schmelze sonderte sich auf der Oberfläche eine flüssige Schicht von geschmolzenem Hydrocarbostyril ab.

Hydrocarbostyriläthyläther.

Die Hydrirung des Carbostyriläthers wurde zuerst mittelst Zinn und Salzsäure versucht. Aber selbst nach mehrstündigem Kochen mit diesem Reagens krystallisirt aus der Lösung das schöne Zinndoppelsalz der unangegriffenen Substanz. Wird jedoch in die siedende Lösung des Aethers in verdünntem Alkohol Natriumamalgam eingetragen und einige Zeit am Rückflusskühler gekocht,

[1]) Zeitschrift f. Chem. 1869.

so wird ein veränderter Geruch bemerklich und mit Wasserdämpfen destillirt ein Oel über, welches im wesentlichen Hydrocarbostyriläther ist. Im Rückstand bleibt eine geringe Menge eines festen Körpers, der sich durch seinen Schmelzpunkt 199° und leichte Zersetzbarkeit durch Säuren, als das von Friedländer und Ostermaier[1]) dargestellte Dihydroäthylcarbostyril charakterisirte. Das übergegangene Oel zeigte keinen constanten Siedepunkt und da dies durch eine partielle Zersetzung erklärbar war, wurde die Darstellung eines Platindoppelsalzes aus dem Rohproduct unternommen. Das Oel löst sich klar in verdünnter Salzsäure; aber schon nach wenig Augenblicken trübt sich die Lösung und bald ist die ganze Flüssigkeit zu einem Brei feiner weisser Nadeln erstarrt. Diese zeigten sich ganz indifferent gegen Säuren und Alkalien, und hatten constant den scharfen Schmelzpunkt 163°. Sie waren mithin Hydrocarbostyril und wurden in der That auch durch Phosphorpentachlorid in das Dichlorchinolin Baæyers (Schmp. 104°) verwandelt. Die Verseifung des Aethers kann auch durch längeres Kochen desselben mit Wasser bewerkstelligt werden. Versetzt man die Lösung des Aethers in sehr verdünnter kalter Salzsäure sofort mit Natriumnitrit, so fällt eine schwer lösliche rothe Nitrosoverbindung aus.

Aethylhydrocarbostyril.

Wird Hydrocarbostyril mit der theoretischen Menge Jodäthyl und Kali in concentrirter alkoholischer Lösung mehrere Stunden im Rohr auf 100° erhitzt, so lässt sich durch Wasserdampf aus der Reactionsmasse ein farbloses Oel abtreiben, das durch seinen sehr angenehmen Geruch sofort erkennbar ist. Es ist ziemlich leicht in

[1]) Berichte XV. 333.

Wasser löslich, besitzt nur schwach basische Eigenschaften, die Salze werden durch Wasser wieder zersetzt. Mit Quecksilberchlorid liefert es eine in weissen Nadeln krystallisirende Doppelverbindung. Es ist sehr beständig, und siedet unzersetzt bei 284°.

Erhitzt man die Aethylverbindung mit Salzsäure auf 160°, so ist kein Chloräthyl gebildet und die Substanz völlig unangegriffen. Erwärmte concentrirte Schwefelsäure ist ebenfalls ohne Einfluss.

Weder beim Behandeln mit alkoholischem Kali bei 160° noch beim Einrühren in geschmolzenes Kalihydrat war die geringste Zersetzung zu bemerken.

Aethylorthoamidozimmtsäure.

Die Aethylirung der Amidozimmtsäure wurde bereits von E. Fischer[1]) nach der Griess'schen Methode[2]) mittelst Jodäthyl und Kali ausgeführt. 10 Thl. der Säure werden mit dem gleichen Gewicht Jodäthyl in einer alkalischen Lösung aus 3,6 Thl. Aetzkali 15 Thl. Wasser, 40 Thl. Alkohol einige Stunden gekocht. Die anfangs dunkle Flüssigkeit ist hell geworden und hinterlässt nach dem Abdampfen des Alkohols eine ölige Masse, die sich in verdünnter Natronlauge löst. Essigsäure fällt aus dieser Lösung Aethylamidozimmtsäure, die aber noch mit unzersetzter Amidosäure verunreinigt ist. Die Reinigung gelingt am besten mittelst salpetriger Säure; das Nitrosamin fällt aus und die Diazosäure bleibt in der schwefelsauren Lösung. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt zeigt die Nitrosoäthylamidozimmtsäure den Schmp. 154°. Gelindes Erwärmen mit Zinnchlorür regenerirt Aethylamidozimmtsäure, welche aus der farblosen

[1]) Berichte XIV. 481.
[2]) Berichte V. 1038.

salzsauren Lösung, nach Entfernen des Zinns, durch essigsaures Natron in hellgelben Nädelchen vom Schmp. 125° ausgefällt wird. In ihrem physikalischen Verhalten zeigt diese Aethylsäure die grösste Aehnlichkeit mit Orthoamidozimmtsäure. Sie ist wie diese in Wasser ziemlich, in allen anderen Lösungsmitteln leicht löslich. Ihre Lösungen fluoresciren gelbgrün, ihre Salze sind farblos. Eine Condensationsmethode, durch welche ein dem Carbostyriläther isomerer Körper hätte entstehen können, war nicht aufzufinden. Jedoch lässt sich das Aethylhydrocarbostyril aus der Aethylamidozimmtsäure gewinnen.

Durch Kochen derselben in verdünnter alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam gelangt man zum Natronsalz der Aethylamidohydrozimmtsäure. Man setzt die Reduction so lange fort, bis eine Probe auf Zusatz von Essigsäure sich nicht mehr gelb färbt. Säuert man die alkalische Lösung mit Salzsäure an, so bleibt sie völlig klar, aber beim Neutralisiren trübt sie sich und Aether entzieht der Flüssigkeit ein Oel, das nichts anderes als Aetylhydrocarbostyril ist. Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig, besitzt jenen angenehmen Geruch und siedet unzersetzt bei 284°.

Aethylhydrocarbostyrildibromid.

Setzt man das Aethylhydrocarbostyril Bromdämpfen aus, so wird dasselbe bereits nach einigen Stunden unter Gelbfärbung fest. Aus Eisessig umkrystallisirt, worin der Körper sich in der Kälte schwer löst, wurden gelbe Nadeln erhalten, die den Schmp. 145° zeigten. Da aber beim Erwärmen mit Eisessig eine Zersetzung nicht ausgeschlossen war, wurden zwei Aequivalente Brom in die Lösung von einem Aequivalent der Aethylverbindung in Eisessig unter starkem Kühlen zugefügt. Es

wurden dieselben Nadeln vom gleichen Schmelzpunkte erhalten.

Eine Brombestimmung derselben gab die Zahl:

Berechnet für $C_{11}H_{13}NO.Br_2$		Gefunden
Br	49,38%	49,50%

Aethylhydrocarbostyrilmonobromid.

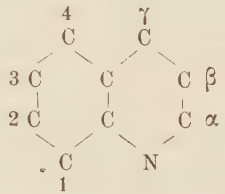
Das Dibromid verliert mit grosser Leichtigkeit ein Atom Brom. Kochen mit Wasser, Erwärmen mit verdünnten Alkalien genügt. Aus der ätherischen Lösung krystallisiren beim Verdunsten farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 75°. Sie sind leicht löslich in allen Lösungsmitteln ausser Ligroin. Schwach basisch wie die nicht bromirte Verbindung, der sie auch im Geruch ausserordentlich gleicht. Mit concentrirtem alkoholischem Kali längere Zeit erwärmt verliert das Bromid kein Brom. Die Analyse ergab

Berechnet für $C_{11}H_{12}$ Br ON		Gefunden
Br	32,92%	32,81%

V.

Derivate des Carbostyrils.

Für ein Monosubstitutionsprodukt des Carbostyrils lassen sich 6 Isomeriefälle voraussehen, für ein Disubstitutionsproduct sind 30 Isomere möglich. Bei dieser grossen Zahl schien es angezeigt zunächst alle Aufmerksamkeit den im Pyridinkern substituirten Carbostyrilderivaten zuzuwenden, bei welchen für ein Monosubstitutionsproduct 2 Fälle, für ein Disubstitutionsproduct eine einzige Möglichkeit vorauszusehen. Vor ihrer Besprechung wird es räthlich sein, die Nomenclatur für die vertretbaren Wasserstoffatomen festzusetzen. Folgendes, zuerst von Bæyer[1]) vorgeschlagenes Schema kann mit Vortheil benutzt werden:



Als Ausgangspunkt für die absolute Ortsbestimmung dienen die beiden Chlorcarbostyrile resp. die entsprechenden Dichlorchinoline. Die ersteren eignen sich hiezu weniger, weil sie in ihren Eigenschaften zu unbedeutende Abweichungen von einander zeigen.

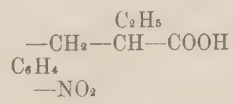
[1]) Berichte XIII. 121.

Beim Behandeln von Hydrocarbostyril mit Phosphorpentachlorid [1]) entsteht ein Dichlorchinolin vom Schmelzpunkt 104°.

Lässt man Bromdämpfe auf Carbostyril einwirken und ersetzt in dem entstandenen Monobromid sowohl das Br als auch die OHGruppe durch Chlor, so erhält man ein neues Dichlorchinolin vom Schmelzpunkt 67°. Dasselbe lässt sich auch aus dem Chlorcarbostyril erhalten, welches Bæyer und Blœm durch Condensation der o. Amidophenylpropiolsäure in salzsaurer Lösung dargestellt haben.

Beide Körper sind unzweifelhaft im Pyridinkern substituirt. Welchem kommt nun die Stellung $\alpha\,\beta$, welchem $\alpha\,\gamma$ zu?

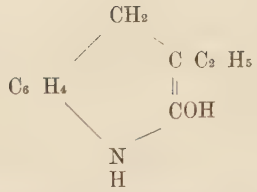
Nach Versuchen von Bæyer und Jackson [2]) ist es in hohem Grade wahrscheinlich, dass die beiden Chloratome im Dichlorchinolin vom Schmelzpunkt 104° in der Stellung $\alpha\,\beta$ zu einander stehen. Der Beweis hierfür ist folgender: Die orthonitrirte Phenyläthylpropionsäure



welche Perkin aus Bittermandelöl und normaler Buttersäure erhalten und Phenylangelikasäure genannt hat, condensirt sich analog der Orthonitrohydrozimmtsäure spontan bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure zu einem höheren Homologen des Hydrocarbostyrils von der Structur:

---

[1]) Berichte XII. 1320.
[2]) Berichte XIII. 117.



dieses liefert mit Phosphorpentachlorid Monochloräthylchinolin

Fände die Substitution des zweiten Chlors bei der Bildung von Dichlorchinolin aus Hydrocarbostyril am Kohlenstoff γ statt, so müsste hier ein Dichloräthylchinolin entstehen. Es lässt sich also schliessen, dass dieses Chlor an den Kohlenstoff β gebunden ist und mithin das Dichlorchinolin vom Schmelzpunkt 104° die Stellung $\alpha\,\beta$ besitzt.

Für das Dichlorchinolin vom Schmelzpunkt 67° bleibt dann nur die Stellung $\alpha\,\gamma$ übrig. Es ist somit bei der directen Bromirung sowohl, als auch bei der Anlagerung der Salzsäure an die Phenylpropiolsäure das Halogenatom an das dem Benzolkern zunächst stehende Kohlenstoffatom der Seitenkette getreten. Dieses Ergebniss steht in vollem Einklange mit dem Resultat, welches Erlenmeyer und Lipp[1]) bei der Untersuchung der Zimmtsäureadditionsproducte im Gegensatz zu Fittig's Annahme[2]) erhalten haben. Auch hier tritt, wenn z. B. Zimmtsäure mit concentrirter Bromwasser-

[1]) Berichte XV. 1006.

[2]) Annalen 195. S. 169. und 200. S. 87.

stoffsäure in der Kälte zusammengebracht wird, eine Addition in dem Sinne ein, dass das Brom sich zu demjenigen Kohlenstoff wendet, welcher unmittelbar mit dem Benzolkern verbunden ist.

Hiernach ist die Constitution aller derjenigen Derivate des Carbostyrils erwiesen, welche sich auf die Dichlorchinoline zurückführen lassen.

1. β-Derivate.

αβ-Dichlorchinolin

Wird reines Hydrocarbostyril mit einem grossen Ueberschuss (6—7 Thl.) Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid einige Minuten im Oelbad auf 140° erhitzt, so entstehen drei Producte. Dichlorchinolin, etwas Monochlorchinolin und ein hochschmelzender in Alkalien unlöslicher Körper, welcher sich als phosphorhaltig erwies. Mit Wasserdämpfen geht ein bei 70 bis 80° schmelzendes Gemisch über, aus dem sich nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, farblose Blättchen vom constanten Schmelzpunkt 104° erhalten lassen.

Das Dichlorchinolin löst sich in allen Lösungsmitteln ausser Wasser leicht auf, und wird stets in glänzenden Blättchen erhalten. Geringe Verunreinigungen erniedrigen den Schmelzpunkt oft bedeutend.

β-Chlorcarbostyriläther.

Digerirt man αβ-Dichlorchinolin kurze Zeit mit alkoholischem Kali, so wird das α-Chlor gegen Aethoxyl ausgetauscht und es entsteht der β-Chlorcarbostyriläthyläther. Er besitzt die Eigenschaften und den Geruch des Carbostyriläthers. Der Siedepunkt liegt bei 269°. Das

salzsaure Salz ist in überschüssiger Säure schwer löslich. Die Salze, auch das Platindoppelsalz werden beim Verdünnen ihrer Lösung mit Wasser zersetzt.

β-Chlorcarbostyril.

Concentrirte Chlorwasserstoffsäure verwandelt das αβ-Dichlorchinolin bei 160°, den β-Chlorcarbostyriläther schon bei 110° in β-Chlorcarbostyril. Beim Verdünnen des Röhreninhalts wird es als ein weisser in Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten. Es krystallisirt aus Alkohol in flachen Nädeln oder Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 241° liegt. Die Analyse gab die Zahlen:

Berechnet für C_9H_6OCl.		Gefunden
C	60,17%	60,09%
H	3,34%	3,48%

Es ist leicht löslich in Alkohol, nahezu unlöslich in Aether und Chloroform. Durch Phosphorpentachlorid wird es wieder glatt in Dichlorchinolin vom Schmelzpunkt 104° zurückverwandelt.

β-Oxycarbostyril.

Schmelzendes Kali ersetzt das Chlor des β-Chlorcarbostyrils durch die Hydroxylgruppe. Aus der Lösung der Schmelze fällt zunächst Kohlensäure einen röthlich gefärbten Niederschlag, der sich in Alkohol mit weinrother Farbe löst, aus dieser Lösung mit Wasser amorph ausfällt. Er löst sich leicht in Salzsäure und gibt auf Zusatz von Eisenchlorid eine höchst intensive grüne Färbung. Da sich dieser Körper nur in sehr geringer Menge bildet, war es nicht möglich seine Natur aufzuklären. Einen Anhaltspunkt könnte es vielleicht bieten, dass das Oxychinolin von Fischer und Bedall[1]) die-

[1]) Berichte XV. 683.

selbe Farbenreaction mit Eisenchlorid zeigt. Verdünnte Schwefelsäure fällt aus dem Filtrat einen blendend weissen Niederschlag für den es kein Lösungsmittel ausser Alkalien und concentrirten Säuren zu geben scheint. Er wurde mit Alkohol ausgewaschen und bildet so ein krystallinisches Pulver, dessen Schmelzpunkt über 300° liegt. Da er mit Phosphorpentachlorid behandelt das Dichlorchinolin vom Schmelzpunkt 104° liefert, war es erwiesen, dass dieser Körper β-Oxycarbostyril war. Seine Zusammensetzung wurde durch die Analyse festgestellt:

Berechnet für $C_9H_5N(OH)_2$		Gefunden
C	67,08%	87,15%
H	4,4%	4,4%

Dieses Dioxychinolin besitzt stark saure Eigenschaften, doch ist nur die eine Hydroxylgruppe im Stande, kohlensauren Baryt zu zersetzen. Durch Kochen mit letzterem wird eine Lösung des Barytsalzes gewonnen, welches sich mit neutraler Silbernitratlösung sofort umsetzt. Es fällt ein in Wasser sehr schwer lösliches Silbersalz krystallinisch aus, welches am Licht äusserst unbeständig ist. Seine Analyse ergab:

Berechnet für $C_9H_6N.OOAg$		Gefunden
Ag	40,29%	40,6%

Das β-Oxycarbostyril ist wesentlich verschieden von demjenigen, welches bei der Reduction von Orthonitrozimmtsäureäther mit alkoholischem Schwefelammonium neben Carbostyril ensteht[1]). Es ist gegen Reductionsmittel beständig, während das letztere mit Zinkstaub und Essigsäure behandelt sofort in Carbostyril übergeht und

[1]) Berichte XIV.

daher den zweiten Sauerstoff wahrscheinlich mit dem Stickstoff verbunden enthält.

---

2. γ-Derivate.

γ-Bromcarbostyrilmethyläther.

Bei vorsichtiger Einwirkung von Halogenen auf Carbostyriläther kann man direct zu γ-Derivaten gelangen. Energische Behandlung mit denselben greift den Benzolring an.

Der Carbostyriläthyläther saugt begierig Bromdämpfe auf und verwandelt sich zuerst in ein festes rothes Product, das durch Aufnahme weiteren Broms wieder flüssig wird. An der Luft erstarrt die zerflossene Masse zwar wieder, verliert aber selbst bei sehr langem Stehen auf Thonplatten die rothbraune Farbe nicht. Eine Entfärbung lässt sich durch schweflige Säure bewirken. Die in Aether unlöslichen festen Stücke werden mit schwefliger Säure und Aether so lange geschüttelt, bis alles in die farblose ätherische Lösung übergegangen ist. Nach dem Verdunsten derselben bleiben weisse Krystalle zurück, welche durch ein anhängendes nach Bromoform riechendes Oel verunreinigt sind. Durch Absaugen derselben und Umkrystallisiren aus Alkohol werden farblose Nädelchen gewonnen, die bei 93° schmelzen. Bei der Analyse geben sie Zahlen, die auf einen Monobrommethyläther stimmen

	Berechnet für $C_9NH_5Br.OCH_3$	Gefunden I	II	III
C	50,4%	50,2%	50,18%	—
H	3,4%	4,1%	3,9%	—
Br	33,62%	—	—	33,65%

Zum Vergleich seien die Zahlen für einen Bromäthyläther angeführt: C 52,4%; H 4%; Br 31,7%. Es scheint also anfangs die Aethylgruppe bromirt worden zu sein und das eine Kohlenstoffatom derselben wurde dann durch die schweflige Säure abgespalten.

Um dies merkwürdige Resultat zu bewahrheiten, wurde die Bromirung des Methyläthers vorgenommen. Dieser wurde durch Erwärmen von Monochlorchinolin mit Natriummethylat und Methylalkohol dargestellt. Er ist dem Aethyläther in allen Eigenschaften ähnlich; er siedet bei 247°. Mit Bromdämpfen behandelt, bleibt er flüssig. Die dunkelrothe Farbe verschwindet beim Uebergiessen mit etwas Alkohol oder Aceton und man erhält ohne Nebenproducte farblose Nadeln, die sich durch ihren scharfen Schmelzpunkt 93° mit dem aus Aethyläther dargestellten Körper als identisch erwiesen. Die abgepressten Krystalle wurden unmittelbar analysirt.

Berechnet	Gefunden
Br. 33,62%	33,39%

γ-Bromcarbostyril.

Mit Salzsäure im Rohr wird der bromirte Aether verseift und liefert ein bei 267° schmelzendes Bromcarbostyril. Es ist ziemlich schwer löslich in Alkohol und krystallisirt daraus in Nadeln. Es ist identisch mit dem Bromcarbostyril, welches Bæyer und Blœm durch Kochen von bromwasserstoffsaurer Amidopropiolsäure erhalten haben.

γ-Oxycarbostyril.

Die Kalischmelze des γ-Bromcarbostyrils (oder der entsprechenden Chlorverbindung) liefert im wesentlichen zwei Producte in etwa gleicher Menge, welche beide Oxycarbostyrile sind. Bei Anwendung concentrirten alko-

holischen Kalis ist das Resultat kein besseres. Die Umsetzung ist beim Arbeiten im Rohr, selbst wenn man die Temperatur auf 180—200° steigert nur eine theilweise und findet keineswegs ohne Bildung von Nebenproducten statt. Ganz erfolglos waren Versuche statt des Kalis Natronhydrat zur Schmelze zu nehmen. Dasselbe bewirkt tiefer gehende Zersetzungen. So musste eine Trennungsmethode der beiden in der Kalischmelze gebildeten Phenole aufgefunden werden, die sich leicht ergab. Man verfährt am besten folgendermassen. Fein gepulvertes γ-Bromcarbostyril wird in die 3 bis 4fache Menge schmelzenden Kalis langsam eingerührt und so lange vorsichtig erhitzt, bis die Schmelze klar geworden ist. Das Auftreten eines starken Indolgeruches ist dabei characteristisch und wie es scheint nicht zu vermeiden. Aus der wässrigen Lösung der Schmelze fällt Kohlensäure den schon erwähnten röthlichen Körper, der sich durch die grüne Eisenreaction auszeichnet. Im Filtrat werden durch Ansäuren die beiden in Wasser kaum löslichen Oxycarbostyrile gefällt. Der Niederschlag wird feucht mit Alkohol übergossen und kurze Zeit damit gekocht. Es bleibt ein rein weisses Pulver zurück, die Lösung enthält den isomeren Körper [1]). Ersteres löst sich in concentrirten Säuren und krystallisirt nach dem Verdünnen mit Wasser in prachtvollen Nadeln aus, deren Schmelzpunkt über 300° liegt. Ihre Analyse:

Berechnet für $C_9H_5N(OH)_2$		Gefunden	
		I	II
C	67,08%	67,17%	67,01%
H	4.4%	—	4,6%

[1]) cf. Seite 53.

Dieses Oxycarbostyril ist nach allen Reactionen identisch mit demjenigen, welches nach der Untersuchung von Bæyer und Blœm aus Orthoamidophenylpropiolsäure beim Erwärmen mit Schwefelsäure entsteht. Es ist also das gesuchte γ-Derivat. Es ist unlöslich in Aether, Benzol, Chloroform, Wasser und verdünnten Säuren, kaum löslich in absolutem Alkohol und in Aceton. Es verhält sich wie eine zweibasische Säure. Jedoch nur eine Hydroxylgruppe ist im Stande kohlensauren Baryt zu zersetzen. (Da das Carbostyril auf Baryumcarbonat nicht einwirkt, ist dies vermuthlich die γ-Hydroxylgruppe). Das saure Barytsalz ist leicht löslich. Auf Zusatz von neutralem Silbernitrat zu seiner Lösung krystallisirt das primäre Silbersalz in kugligen Aggregaten aus. Dasselbe ist beständig bei 110° und wird durch Licht nicht verändert. Die im Vacuum getrocknete Substanz wurde analysirt:

Berechnet für $C_9H_6NO.OAg$	Gefunden
Ag 40,29%	39,94%

Die Lösung des Ammoniaksalzes oxydirt sich an der Luft, besonders bei Gegenwart von Alkohol rasch. In metallisch roth glänzenden Nädelchen krystallisirt ein dunkelblauer Farbstoff aus, der sich in den meisten Lösungsmitteln nur spurenweise löst. Die Chloroformlösung erzeugt im Spectrum die Indigoabsorptionsstreifen. Die blaue Farbe der alkalischen Lösung verwandelt sich beim Ansäuren in eine schwach rothe und kehrt beim Neutralisiren zurück. Mit concentrirter Schwefelsäure gibt der Farbstoff in der Kälte eine rothe Färbung von ungemeiner Intensität, welche beim Erhitzen oder Verdünnen in Rothbraun übergeht.

Mit salpetriger Säure liefert das γ-Oxycarbostyril eine Nitrosoverbindung. Es wird zur Darstellung der-

selben letzteres in concentrirter Salzsäure gelöst, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und stark gekühlt. Auf Zusatz von Natriumnitrit lösen sich die ausgeschiedenen Krystalle zu einer dunkel rothgelben Flüssigkeit, aus der nach einigem Stehen rothe gekrümmte Nadeln der Nitrosoverbindung ausgeschieden werden. Dieselben zersetzen sich langsam von 200—205°; bei 240° findet eine explosionsartige Gasentwicklung statt. Sie lösen sich in Alkalien mit dunkelgrüner Farbe, die beim Ueberschuss des Alkali in Gelbroth umschlägt. Die Liebermann'sche Reaction zeigt diese Nitrosoverbindung nicht. Nimmt man die Nitrosirung in der Wärme vor, oder kocht die saure Lösung der Nitrosoverbindung unter Zusatz von Nitrit, so scheiden sich hellgelbe Nadeln aus, die in Wasser und Säuren ganz unlöslich sind und sich in Alkalien mit hellgelber Farbe lösen.

αγ-Dichlorchinolin.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf γ-Oxycarbostyril (oder γ-Chlorcarbostyril) verläuft glatt. Man erhält nahezu die theoretische Menge eines mit Wasserdämpfen flüchtigen Dichlorchinolins, welches nach öfterem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in schönen Nadeln erhalten wird, die constant bei 67° schmelzen, und den Siedepunkt 280—282° zeigen. Die Analyse ergab:

Berechnet für $C_9NH_5Cl_2$		Gefunden
C	54,54%	54,47%
H	2,52%	2,40%
Cl	35,86%	36,11%

In seinen Löslichkeitsverhältnissen unterscheidet sich das αγ-Dichlorchinolin nicht von seinem Isomeren.

γ-Chlorcarbostyriläthyläther.

Mit alkoholischem Kali auf dem Wasserbade erwärmt, geht das αβ-Dichlorchinolin in den mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen γ-Chlorcarbostyriläther über. Dieser ist nicht wie der β-Chlorcarbostyriläther bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, sondern erstarrt schon im Kühler und zeigt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 43°. Der Siedepunkt ist beinahe derselbe wie derjenige des isomeren Aethers, nämlich 270°. Die Chlorbestimmung gab ein genau stimmendes Resultat.

Berechnet für $C_{11}H_{10}NOCl$		Gefunden
Cl	17,1%	17,1%

Von diesem Aether lassen sich grosse messbare Krystalle erhalten; er zeigt selbst in unreinem Zustande eine grosse Tendenz zur Krystallbildung. Es sind flache Nadeln, die sich in allen Lösungsmitteln ausser Wasser und Alkalien lösen.

γ-Chlorcarbostyril.

Durch wässrige Salzsäure wird der γ-Chlorcarbostyriläther bei 110° verseift. Es entsteht ein aus Alkohol in langen verfilzten Nadeln krystallisirender Körper, welcher bei 246° schmilzt. Er ist identisch mit dem aus Amidopropiolsäure durch Kochen mit verdünnter Salzsäure dargestellten γ-Chlorcarbostyril. Es ist schwerer löslich in den meisten Lösungsmitteln als die isomere β-Verbindung, unterscheidet sich aber von letzterer wesentlich nur dadurch, dass es mit Phosphorpentachlorid das Dichlorchinolin vom Schmelzpunkt 67° liefert, aus dem es wieder rückwärts durch Erhitzen mit Salzsäure auf 160° gebildet werden kann.

3. Im Benzolkern substituirte Derivate.

Dichlorcarbostyril.

Bei der Einwirkung der Halogenen auf Carbostyril, welche die Bildung der im Pyridinkern disubstituirten Derivate bezweckte, wurden stets Körper erhalten, die im Benzolkern angegriffen waren. Löst man Carbostyril in siedender verdünnter Salzsäure und fügt chlorsaures Kali im Ueberschuss hinzu, so scheiden sich momentan in Wasser und Salzsäure ganz unlösliche Substitutionsproducte aus. Ebenso wirkt Bromwasser auf die heisse Lösung. Die ausgeschiedene Masse wurde mit siedendem Alkohol ausgewaschen. Ein scharfer Schmelzpunkt war auch bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Eisessig nicht zu erhalten. Die Analyse zeigte, dass ein Gemenge von Mono- und Dibromcarbostyril vorlag.

Berechnet für		Gefunden	
C_9H_6NOBr	37,4%	I	II
$C_9H_5NOBr_2$	54,4%	42,8%	40,1%

Es war mithin angezeigt, nach einem Lösungsmittel für die Chlorirung zu suchen, in welchem das zuerst entstehende Monosubstitutionsproduct gelöst blieb. Als solches empfahl sich Eisessig. In demselben wurde Carbostyril heiss gelöst, dann das gleiche Volumen concentrirter Salzsäure und ein Ueberschuss von Kaliumchlorat zugegeben. Die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Brei feiner Nädelchen und diese sind unmittelbar reines Dichlorcarbostyril. Nach dem Auswaschen mit heissem Alkohol wurde der Schmelzpunkt scharf bei 240° beobachtet. Die Zusammensetzung wurde durch Chlorbestimmungen festgestellt.

Berechnet für	Gefunden	
$C_9H_5Cl_2NO$	I	II
Cl 33,2%	33,6%	33,4%

Trichlorchinolin.

Wird im Dichlorcarbostyril die Hydroxylgruppe mittelst Phosphorpentachlorid gegen Chlor ausgetauscht, so wird eine quantitative Ausbeute eines schön krystallisirenden Trichlorchinolins erzielt. Es ist mit Wasserdämpfen schwierig flüchtig, bildet aus Alkohol umkrystallisirt lange Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 160,5° liegt. Die Chlorbestimmung lieferte das Resultat:

Berechnet für $C_9H_4Cl_3N$	Gefunden
Cl 45,81%	45,92%

Durch alkoholisches Kali wird das Trichlorchinolin in den entsprechenden Dichlorcarbostyriläther verwandelt. Es unterscheidet sich dadurch wesentlich von dem von Lubavin[1]) erhaltenen Tribromchinolin, das durch alkoholisches Kali nicht angegriffen wird.

Benzoxycarbostyril.

Bei Phenolschmelzen ist vielfach eine Wanderung der Hydroxylgruppe an dasjenige Kohlenstoffatom beobachtet worden, welches sie am festesten zu binden vermag. Diese Erscheinung wiederholt sich bei der Kalischmelze des γ-Chlorcarbostyrils. Es entsteht dabei in beträchtlicher Menge ein Oxycarbostyril, in welchem die neue Hydroxylgruppe keinen Mitteln mehr weicht. Kochen mit Phosphorpentachlorid lässt sie intact. Es wurde wie schon beschrieben[2]) das Rohproduct der Schmelze mit siedendem Alkohol ausgezogen. Dampft man die alkoholische Lösung zur

[1]) Annalen. 155. S. 318.

[2]) cf. Seite 48.

Trockne, so entzieht heisses Benzol dem Rückstand einen in weissen central angeordneten Nadeln krystallisirenden Körper, der besonders schön beim Erkalten einer mit Ligroin versetzten heissen Benzollösung ausgeschieden wird. Die so erhaltenen Krystalle schmolzen bei 189° und gaben folgende analytische Zahlen:

Berechnet für $C_9H_7O_2N$		Gefunden
C	67,08%	67,2%
H	4,4%	4,5%

Dieses Oxycarbostyril ist im Gegensatz zu den beiden bisher beschriebenen in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich. Die Gegenwart der zweiten Hydroxylgruppe wird durch die stark sauern Eigenschaften des Körpers bewiesen. Da diese Hydroxylgruppe im Benzolkern gebunden sein muss, so kann man nach einer von Skraup eingeführten Bezeichnungsweise die Substanz Benzoxycarbostyril nennen.

Durch Kochen mit Baryumcarbonat wird ein leicht lösliches saures Barytsalz gebildet, das sich mit Silbernitrat zu einem ganz unlöslichen krystallinischen Silbersalz umsetzt, welches auffallende Beständigkeit zeigt. Seine Analyse lieferte:

Berechnet für $C_9NH_6O_2Ag$		Gefunden
Ag	40,29%	40,4%

Das Ammoniaksalz färbt sich an der Luft nicht. Mit salpetriger Säure entsteht keine Nitrosoverbindung.

Benzoxy-α-chlorchinolin.

Phosphorpentachlorid gibt nicht, wie man erwarten sollte, mit dem eben beschriebenen Oxycarbostyril ein neues Dichlorchinolin, sondern es wird durch dasselbe nur die α-Hydroxylgruppe ersetzt. Aether entzieht dem Reactionsproduct einen farblosen Körper, der nach dem

Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 180° besitzt. Er schiesst in grossen glänzenden Nadeln an, die beim Trocknen über 100° matt werden. Sie zeigen folgenden Chlorgehalt:

Berechnet für C_9NH_6OCl		Gefunden
Cl	19,7%	19,6%

Die Löslichkeitsverhältnisse des Körpers sind von denjenigen des Benzoxycarbostyrils kaum verschieden und da er wie dieses stark saure Eigenschaften besitzt, unterliegt es keinem Zweifel, dass er Benzoxy-α-chlorchinolin ist.

Meinem verehrten Lehrer Herrn Professor **Bæyer** sowie auch besonders Herrn Dr. **Paul Friedländer,** welche vielfach zur Förderung dieser Arbeit beigetragen, erlaube ich mir zum Schluss den wärmsten Dank auszusprechen.